

27 SEP 2004

10/508988
PCT/JP03/03020

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

13.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 3月28日

REC'D 09 MAY 2003

WIPO PCT

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-092992

[ST.10/C]:

[JP 2002-092992]

出 願 人

Applicant(s):

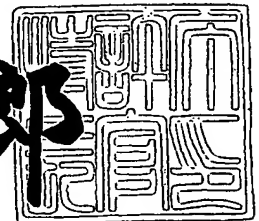
サンメディカル株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月22日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



Best Available Copy 出証番号 出証特2003-3029362

【書類名】 特許願

【整理番号】 SM1049-010

【提出日】 平成14年 3月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県守山市古高町 5 7 1 - 2 サンメディカル株式会
社内

 【氏名】 富 川 保

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県守山市古高町 5 7 1 - 2 サンメディカル株式会
社内

 【氏名】 曾 維 平

【特許出願人】

 【識別番号】 592093578

 【氏名又は名称】 サンメディカル株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100081994

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 鈴 木 俊一郎

【選任した代理人】

 【識別番号】 100103218

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 牧 村 浩 次

【選任した代理人】

 【識別番号】 100107043

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 高 畑 ちより

【選任した代理人】

 【識別番号】 100110917

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 亨

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9815969

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ペースト状重合開始剤組成物、歯科用又は外科用接着剤
及び接着剤キット

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 25℃で液体の有機ホウ素化合物と、該有機ホウ素化合物 (A) ; 100 重量部に対して、

(B)平均粒子径が0.001~50 μm の範囲内にあり、上記有機ホウ素化合物 (A) に対して不活性な粒子; 4~400 重量部とを含有してなり、ISO4823に規定される方法に準拠して荷重300gで測定した25℃における稠度が15~100mmの範囲内にあることを特徴とするペースト状重合開始剤組成物。

【請求項 2】 上記有機ホウ素化合物 (A) が、トリアルキルホウ素又はその部分酸化物であることを特徴とする請求項第1項記載のペースト状重合開始剤組成物。

【請求項 3】 上記 (B) 粒子が、上記有機ホウ素化合物 (A) に不活性で、かつ溶解せずに均一分散可能なポリマー粒子であることを特徴とする請求項第1項記載のペースト状重合開始剤組成物。

【請求項 4】 上記 (B) 粒子が、平均粒径が0.001~10 μm の範囲内にあり、かつ有機ホウ素化合物 (A) に対して不活性な金属酸化物粒子であることを特徴とする請求項第1項記載のペースト状重合開始剤組成物。

【請求項 5】 上記 (B) 粒子が、平均粒径が0.001以上1 μm 未満の微細粒子(b1)と、平均粒径が1 μm ~50 μm の粒子(b2)とを含有する混合物であることを特徴とする請求項第1項記載のペースト状重合開始剤組成物。

【請求項 6】 上記ペースト状重合開始剤組成物が、空気及び水蒸気を透過しない容器に密封されており、該容器には該ペースト状重合開始剤組成物が押し出し可能に形成されたノズルを有し、該ノズルの先端の内径が0.4~4mmの範囲内にあり、ノズルの長さが2~50mmの範囲内にあることを特徴とする請求項第1項記載のペースト状重合開始剤組成物。

【請求項 7】 上記空気及び水蒸気が透過しない容器が、チューブ又はシリンジであることを特徴とする請求項第6項記載のペースト状重合開始剤組成物。

【請求項 8】 (A) 25℃で液体の有機ホウ素化合物と、該有機ホウ素化合物 (A) ; 100 重量部に対して、

(B) 平均粒子径が 0.001~50 μm の範囲内にあり、上記有機ホウ素化合物 (A) に対して不活性な粒子 ; 4~400 重量部とを含有してなり、ISO 4823 に規定される方法に準拠して荷重 300 g で測定した 25℃における稠度が 15~100 mm の範囲内にあるペースト状重合開始剤組成物と、

上記ペースト状重合開始剤組成物とは別包された (C) 重合性モノマーとからなることを特徴とする歯科用または外科用接着剤。

【請求項 9】 上記有機ホウ素化合物 (A) が、トリアルキルホウ素又はその部分酸化物であることを特徴とする請求項第 8 項記載のペースト状重合開始剤

【請求項 10】 (A) 25℃で液体の有機ホウ素化合物と、該有機ホウ素化合物 (A) ; 100 重量部に対して、

(B) 平均粒子径が 0.001~50 μm の範囲内にあり、上記有機ホウ素化合物 (A) に対して不活性な粒子 ; 4~400 重量部とを含有してなり、ISO 4823 に規定される方法に準拠して荷重 300 g で測定した 25℃における稠度が 15~100 mm の範囲内にあるペースト状重合開始剤組成物が押し出し可能に充填された第 1 の容器と、

上記ペースト状重合開始剤とは別に (C) 重合性モノマーを充填する第 2 の容器とからなることを特徴とする歯科用または外科用接着剤キット。

【請求項 11】 上記第 1 の容器が、空気及び水蒸気と実質的に接触せずに該ペースト状重合開始剤組成物を収容可能であると共に該ペースト状重合開始剤組成物を押し出し可能なノズルを有し、該ノズルの先端の内径が 0.4~4 mm の範囲内にあり、ノズルの長さが 2~50 mm の範囲内にあることを特徴とする請求項第 10 項記載の歯科用または外科用接着剤キット。

【請求項 12】 上記第 1 の容器に形成されたノズルの先端の内径が 0.5~3 mm の範囲内にあることを特徴とする請求項第 11 項記載の歯科用または外科用接着剤キット。

【請求項 13】 上記有機ホウ素化合物 (A) が、トリアルキルホウ素又は

その部分酸化物であることを特徴とする請求項第 1 0 項記載の歯科用または外科用接着剤キット。

【請求項 1 4】 上記重合性モノマーが、ペースト状重合開始剤組成物と同等の稠度を有することを特徴とする請求項第 1 0 項記載の歯科用または外科用接着剤キット。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、歯科用又は外科用接着剤の重合開始剤に好適に使用されるペースト状重合開始剤組成物及びこれを用いた歯科用又は外科用接着剤及びそのキットに関する。さらに詳しくは本発明は、保存安定性、操作性、歯質や硬質組織との接着性及び経済性に優れたペースト状重合開始剤組成物及び優れた接着性を有する歯科用又は外科用接着剤及び歯科用又は外科用接着剤キットに関する。

【0 0 0 2】

【発明の技術】

有機過酸化合物、とりわけトリブチルホウ素 (T B B) 又は T B B 部分酸化物は、その優れた歯質への接着性能から長年にわたり歯科用接着剤の重合開始剤として使用されている。

しかしながら、T B B は、使用温度 (室温) では粘度の低い液体状であり、室温で空気中の酸素と反応する。この反応は発熱反応であり、紙などの可燃物と接触した状態で反応すると発火することがある。このため、T B B の反応活性を多少低下させて取り扱いやすくするために、T B B の一部を予め酸素と反応させて T B B の部分酸化物にして使用されることが多い。しかしながら、このような T B B の部分酸化物であっても、酸素との接触によって反応は進行することから特殊な気密性のあるシリンジ容器に充填されて使用されており、その取り扱い性の向上、容器の簡素化が求められている。

【0 0 0 3】

有機過酸化合物の発煙・発火性を抑制する試みがこれまでにいくつかなされてきた。

特公昭51-37092号公報には、重合開始剤としてトリアルキルホウ素に対して酸素を0.3～0.9モル反応させて活性を低下させた生成物（部分酸化トリアルキルホウ素）を使用した歯科用又は外科用接着剤が開示されている。

【0004】

特開昭48-11892号公報にはトリアルキルホウ素またはその誘導体にワセリン、パラフィン、シリコーン（シリコンオイル）など疎水性で粘性を持つ物質を、必要に応じてケイ酸、アルミナなどの吸着剤をも加えてペーストとし、発煙に対する安全性を改良する方法が開示されている。

また、特公平3-54683号公報（米国特許第4,676,858号明細書、ヨーロッパ特許第78994号公報）には有機ホウ素化合物にシリコンオイル、ワックス、オリゴエステル、オリゴアミドなどの有機オリゴマーあるいは有機ポリマーを加えて均一な混合物とした重合開始剤が提案されている。

【0005】

特開平3-264509号公報には、トリブチルホウ素または部分酸化トリブチルホウ素に、粒子径1～100 μ mの（メタ）アクリル酸アルキルエステルの重合物を加えペーストとして安全性を改良する方法が提案されている。

特開平9-110913号公報には有機ホウ素化合物に不活性、低沸点溶剤とポリマー、オリゴマーを混合した組成物が記載されている。

【0006】

さらに、特開2000-95806号公報には特定オリゴエステルを安定化剤として有機ホウ素化合物に含有させ、重合可能な反応性成分に有機過酸化物を配合することにより、最終強度に達する時間、接着強度を最適化すること、さらに金属フォイルと酸素拡散性が小さい合成物質を積層してなるプラスチックアンプルに開始剤成分を封入してキットにすることが記載されている。

【0007】

上記公報等が開示されているようにTBBについては種々の改良が提案されているが、いずれの方法もTBBの取り扱い性の向上、容器の簡素化という点に関してはさらに改善の余地がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、液体状有機ホウ素化合物を含有して、空气中で紙等に触れても焦げや発火性を示さないペースト又はクリーム状であって、曳糸性がほとんどなく、そして空气中の酸素で活性化されて重合性組成物に高い重合活性を付与して、それを短時間で硬化させることのできるペースト状重合開始剤組成物を提供することにある。

【0009】

本発明の他の目的は、曳糸性がほとんどなく、一回の使用量が数mgないし数10mgというような少量であるにもかかわらず、そのような使用量を正確に採取することができる例えばアルミニウムチューブのような汎用容器に入れられて操作性、容器コストの改善された、特に歯科用又は外科用接着剤に好適な重合開始剤組成物を提供することにある。

【0010】

本発明のさらに他の目的は、本発明の上記重合開始剤組成物を用いた、高い接着性能を示す、歯科用又は外科用接着剤及び接着剤組成物を提供することにある。

【0011】

【発明の概要】

本発明のペースト状重合開始剤組成物は、(A) 25℃で液体の有機ホウ素化合物と、該有機ホウ素化合物 (A) ; 100 重量部に対して、

(B) 平均粒子径が0.001~50 μm の範囲内にあり、上記有機ホウ素化合物 (A) に対して不活性な粒子 ; 4~400 重量部とを含有してなり、ISO4823に規定される方法に準拠して荷重300gで測定した25℃における稠度が15~100mmの範囲内にあることを特徴としている。

【0012】

また、本発明の歯科用または外科用接着剤は、(A) 25℃で液体の有機ホウ素化合物と、該有機ホウ素化合物 (A) ; 100 重量部に対して、

(B) 平均粒子径が0.001~50 μm の範囲内にあり、上記有機ホウ素化合物 (A) に対して不活性な粒子 ; 4~400 重量部とを含有してなり、ISO4

823に規定される方法に準拠して荷重300gで測定した25℃における稠度が15～100mmの範囲内にあるペースト状重合開始剤組成物と、

上記ペースト状重合開始剤とは別包された(C)重合性モノマーとからなることを特徴としている。

【0013】

さらに、本発明の歯科用または外科用接着剤キットは、(A)25℃で液体の有機ホウ素化合物と、該有機ホウ素化合物(A)；100重量部に対して、

(B)平均粒子径が0.001～50 μ mの範囲内にあり、上記有機ホウ素化合物(A)に対して不活性な粒子；4～400重量部とを含有してなり、ISO4823に規定される方法に準拠して荷重300gで測定した25℃における稠度が15～100mmの範囲内にあるペースト状重合開始剤組成物が押し出し可能に充填された第1の容器と、

上記ペースト状重合開始剤とは別に(C)重合性モノマーを充填する第2の容器とからなることを特徴としている。

【0014】

すなわち、本発明では、有機ホウ素化合物(A)に、所定の粉体(B)を配合することにより、室温で液体である有機ホウ素化合物(A)を特定の稠度を有する半固体にする。有機ホウ素化合物(A)を上記のようにして特定の稠度を有するように半固体状態にすることにより、チューブあるいはシリンジに充填し、使用する都度、必要な量(必要な長さ)だけ押し出すことにより、有機ホウ素化合物を定量的に使用することができ、しかも搾り出された(あるいは押し出された)ペースト状の有機ホウ素化合物(ペースト状重合開始剤組成物)は、所定の稠度を有するために押し出された形状を維持し、流れ出さない。こうして押し出されたペーストは、重合性ポリマーと容易に混合することができる。

【0015】

しかも、有機ホウ素化合物の量を、押し出されたペーストの長さに換算することができるので、軽量などの煩雑な操作を経ずに有機ホウ素化合物を定量的に使用することができる。

【0016】

【発明の具体的な説明】

次の本発明のペースト状重合開始剤組成物、歯科用又は外科用接着剤及び接着剤キットについて、具体的に説明する。

本発明のペースト状重合反応開始剤組成物は、

- (A) 液体の有機ホウ素化合物と
- (B) 粒子とからなる。

【0017】

本発明において使用される液体の有機ホウ素化合物 (A) は室温 (25℃) で液体であり、(メタ) アクリル酸エステルのような不飽和基含有化合物の重合を開始しうる重合開始剤である。例えばトリアルキルホウ素、アルコキシアルキルホウ素、ジアルキルボランおよび部分酸化トリアルキルホウ素を好ましいものとして挙げるができる。これらは1種または2種以上混合して使用することができる。

【0018】

トリアルキルホウ素としては、例えばトリエチルホウ素、トリプロピルホウ素、トリイソプロピルホウ素、トリブチルホウ素、トリ-sec-ブチルホウ素、トリイソブチルホウ素、トリペンチルホウ素、トリヘキシルホウ素、トリオクチルホウ素、トリデシルホウ素、トリドデシルホウ素、トリシクロペンチルホウ素、トリシクロヘキシルホウ素などを挙げるができる。

【0019】

アルコキシアルキルホウ素としては、例えばブトキシジブチルホウ素などを挙げるができる。

部分酸化トリアルキルホウ素としては、例えば部分酸化トリブチルホウ素などを挙げるができる。部分酸化トリアルキルホウ素としては、トリアルキルホウ素1モルに対して好ましくは0.3~0.9モル、より好ましくは0.4~0.6モルの酸素を付加させた部分酸化物を挙げるができる。

【0020】

これらの液体状有機ホウ素化合物の中ではトリアルキルホウ素あるいは部分酸化トリアルキルホウ素を用いると特に好ましい。最も好ましい液体状有機ホウ素

化合物はトリブチルホウ素 (TBB) あるいは部分酸化トリブチルホウ素である。

本発明に使用される粒子(B)は前述の有機ホウ素化合物(A)に不活性であって、かつ25℃で固体の平均粒径0.001~50 μm の粒子である。この粒子(B)は、上記液体状の有機ホウ素化合物(A)に溶解又は均一に分散して液体状の有機ホウ素化合物(A)を、例えばチューブ容器から定量的に押し出せる程度の稠度に調整することができるものである。このような稠度の半固体は、一般にはペースト状、ゼリー状又はクリーム状などと称されるが本発明では、以下これらを総称して「ペースト状」と記することもある。

【0021】

本発明においては、このような粒子(B)として、室温(25℃)、好ましくは37℃で固体の粒子を用いることが望ましく、このような粒子が、歯科用や外科用接着剤の硬化材として使用された場合には、接着強度の耐久性を向上させることができるとの利点がある。

本発明において、粒子(B)として、有機ホウ素化合物(A)に不活性な25℃で固体の粒子を使用するものであり、このような粒子の例としては、水酸基やアミノ基などのような活性水素を有する基を有していないポリマー粒子および／または無機粒子を挙げることができる。そして、このような粒子(B)の平均粒径は、0.001~50 μm の範囲内にある。更に、本発明では、粒子(B)としては、平均粒径0.001~30 μm のポリマー粒子又は／及び平均粒径0.001~10 μm の無機粒子がより好ましく、平均粒径0.005~1 μm 未満のポリマー粒子又は／及び無機粒子が特に好適である。

【0022】

本発明において粒子(B)としてポリマー粒子を使用する場合、このポリマー粒子を構成する好適なポリマーの例としては、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリスチレン、MBSなどのブタジエン系重合体、ポリアクリロニトリル、ポリアミド(ナイロン_{TM})、シリコーン、ポリウレタン、メラミン樹脂、フェノール樹脂、および、フッ素樹脂などの合成ポリマー；ならびに、セルロース、酢酸セルロース、および、キトサンなどの天然ポリマー等を挙げることができる。これ

らの中でも ポリ（メタ）アクリル酸エステルが特に好適に使用される。また、本発明では、粒子(B)は、室温で固体であればよく、ポリマー粒子の代わりにオリゴマー粒子を使用してもかまわない。ポリマー粒子を構成するポリマー又はオリゴマーの分子量は通常1000～1000000である。

本発明において、粒子(B)として、ポリ（メタ）アクリル酸エステル粒子を使用する場合に、この粒子を構成する（メタ）アクリル酸エステルモノマーの例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-sec-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸-tert-ブチル、アクリル酸ペンチル、および、アクリル酸ヘキシルなどのアクリル酸アルキル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸-sec-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-tert-ブチル、メタクリル酸ペンチル、および、メタクリル酸ヘキシルなどのメタアクリル酸アルキルなどのモノマーを挙げることでき、これらは単独であるいは組み合わせて使用することができる。

【0023】

室温で液体の有機ホウ素化合物に溶解しないポリマー粒子を使用する場合、ポリマー粒子の平均粒子径の小さい方が有機ホウ素化合物と混合したときの増粘作用が大きく、その配合量が少量であっても室温で液体の有機ホウ素化合物をペースト状にしやすく、また、得られたペーストの性状、保存安定性、容器吐出ノズルからの吐出性も良い。また、粒子が小さいほど、得られるペースト状重合反応開始剤組成物とモノマーとを混合した際に、重合反応の進行に及ぼす影響が少なく、さらに、モノマーへの混合、分散も容易になることから、重合物の接着性能への影響も小さくなる。

【0024】

一方、ポリマー粒子の平均粒子径の比較的大きい粒子は、ホウ素化合物と混合したときの増粘作用が小さく、液体の有機ホウ素化合物に粒子径の小さいものより多量配合できる。その結果、ペースト状重合開始剤組成物中のホウ素化合物の割合を小さくすることができるので、ペースト状重合開始剤組成物の吐出量（吐

出したペーストの長さに比例する)のバラツキを小さくしたい場合やペースト状重合開始剤の使用量を多くする場合、さらにはペースト状重合開始剤中の有機ホウ素化合物の割合を調整する場合に平均粒子径の大きな粒子単独又は粒子径の小さいものとの併用することにより所期の目的を達成することができる。

【0025】

本発明で粒子(B)として、ポリマー粒子を使用する場合には、有機ホウ素化合物に不活性であれば、25℃で液体の有機ホウ素化合物に可溶なものでも不溶なものでも適宜選択して使用することができる。また、液体状の有機ホウ素化合物に溶解せず分散する2種以上のポリマー粒子および/または無機粒子を組み合わせて使用しても良い。

【0026】

この場合、(B)が平均粒径0.001~1 μm 未満の粒子(b1)と平均粒径1 μm ~50 μm の粒子(b2)の混合物であると(b2)単独の場合より、内径の小さい吐出ノズルの場合のペーストの吐出性が良好となるので好ましい。混合割合は目的に応じて任意に選択可能である。ポリマー粒子の高配合を目的とする場合は(b2)100重量部に対して(b1)を5~200重量部、好ましくは5~100重量部である。

ポリマー粒子は架橋または非架橋どちらでも適宜使用される。

ポリマー粒子は接着剤の接着力に影響しなければ、接着剤の重合性モノマー成分に可溶でも不溶でも良いが、液体有機ホウ素化合物に溶解するポリマー粒子は重合性モノマーにも可溶なことが好ましい。

一方、液体有機ホウ素化合物に溶解しないポリマー粒子は接着強度に影響を与えなければ、重合性モノマーに可溶でも不溶でもかまわない。

本発明に使用される平均粒径0.001~5.0 μm の無機粒子は、形状としては、球状体であっても不定形体であってもよく、粒子径と共に適宜選択され、種類としても公知のものが使用できる。例えば、周期律第I、II、III、IV族、遷移金属およびそれらの酸化物、水酸化物、塩化物、硫酸塩、亜硫酸塩、炭酸塩、磷酸塩、珪酸塩、およびこれらの混合物、複合塩等が挙げられる。より詳しくは、二酸化珪素、ストロンチウムガラス、ランタンガラス、バリウムガラス等のガ

ラス粉末、石英粉末、硫酸バリウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、バリウム塩、ガラスビーズ、ガラス繊維、フッ化バリウム、鉛塩、タルクを含有するガラスファイラー、コロイダルシリカ、シリカゲル、ジルコニウム酸化物、スズ酸化物、その他のセラミックス粉末等からホウ素化合物と反応しないものが適宜選択され使用される。

【0027】

これらの無機粒子は2種以上併用しても良いし、前記ポリマー粒子と併用しても良い。無機粒子の平均粒径は接着性やペースト性状から0.001~10 μ mがより好ましく、最も好ましくは0.005 μ m以上~1 μ m未満である。

また、ポリマー粒子と同様に平均粒径0.001 μ m以上1 μ m未満の無機微細粒子(b3)と平均粒径1 μ m~50 μ mの無機粒子(b4)との混合物を用いると、平均粒径0.001 μ m以上1 μ m未満の無機微細粒子(b3)を単独で用いた場合よりも、内径の小さい吐出ノズルからのペースト状重合開始剤組成物の吐出性が良好となる。このように平均粒径の異なる粒子を組み合わせる場合、それぞれの粒子の割合を任意に応じて任意に選択できるが、無機粒子の高配合を目的とする場合は無機粒子(b4)100重量部に対して無機微細粒子(b3)を5~200重量部、好ましくは5~100重量部の範囲内の量で使用する。

【0028】

本発明のペースト状重合開始剤組成物において、有機ホウ素化合物(A)100重量部に対して、粒子(B)は、4~400重量部の量で含有されており、さらに本発明では、粒子(B)が、5~300重量部の範囲内の量で含有されていることが好ましく、さらに5~200重量部の範囲内の量で含有されていることが特に好ましい。

【0029】

そして、上記のように有機ホウ素化合物(A)と粒子(B)とからなる本発明のペースト状重合開始剤組成物は、ISO4823に規定される方法に準拠して25℃で測定した稠度が15~100mmの範囲内にある。本発明のペースト状重合開始剤組成物の稠度が上記範囲内に調整されていることによって、本発明のペースト状重合開始剤組成物をチューブあるいはシリンジのような容器に充填し、この容器

に形成されたノズルから押し出すこと（あるいは搾り出すこと）が可能になる。

【0030】

すなわち、本発明の組成物の稠度を測定するISO4823に規定される方法は、25℃において、組成物0.5mlを開口部の直径が10mmのシリンジを用いてガラス板の上に置き、さらに、この組成物上に別のガラス板を載せて、このガラス板の上に載置したガラス板とおもりとの合計の重量が300g±3gになるようにおもりを静かに載せ、1分間後におもりを取り除きガラス板上に広がった組成物の形状につき、平行線間の最大値と最初地を求めその測定値を1mmの単位まで算定した値である。

【0031】

したがって、この値が大きい値を示すことは、ペーストの粘度が低く流れ出しやすいという特性を有しており、重合性モノマーとの混合は容易になるが、容器から押し出された組成物はその形態を維持することができずにながれ易いことを意味し、したがって、押し出されたペーストの形状が変化しやすいから、押し出されたペーストの長さとは有機ホウ素化合物との定量関係に誤差が生じ易い。逆に低い値を示すことはペーストが粘度がたかく、容器から押し出されときの形態が維持されることを意味する。押し出されたペーストの長さとは有機ホウ素化合物との定量関係に誤差が生じにくい、容器から押し出しにくくなると共に、重合性モノマーとの混合性も低下する。

【0032】

これらのバランスは、本発明のペーストの稠度を、20～90mmの範囲内、特に好ましくは20～80mmの範囲内に調整することにより、非常に良好になる。

本発明のペースト状重合開始剤組成物は、上記のように特定の有機ホウ素化合物(A)と粒子(B)とからなり、その稠度が上記特定の範囲内にあるものであるが、このペースト状重合開始剤組成物は、その特性を損なわない範囲内で他の成分を含有することができる。

【0033】

例えば、本発明のペースト状重合開始剤組成物には更に光重合タイプの重合開

始剤を含有しても良い。

光重合タイプで使用される重合開始剤としては、可視光線を照射することによって光重合することができる重合開始剤が好ましい。光重合開始剤はホウ素化合物と反応しなければ特に制限はないが、例えば、ベンジル、ジアセチル、*d,l*-カンファークイノン (CQ) のような α ジケトン化合物、アシルホスフィンオキシド、ケタール化合物、チオキサントン化合物などを挙げることができる。

【0034】

この光重合タイプの重合開始剤は、有機ホウ素化合物 (A) 100 重量部に対して通常は 0.1~50 重量部、好ましくは 1~30 重量部、さらに好ましくは 1~20 重量部の量で用いられる。

また、本発明のペースト状重合反応開始剤組成物には、還元性化合物を併用することができる。ここで還元性化合物としては有機還元性化合物を用いることが好ましく、このような有機還元性化合物の例としては、*N,N*-ジメチルアニリン、*N,N*-ジメチル *p*-トルイジン (DMPT)、*N,N*-ジエチル *p*-トルイジン、*N,N*-ジエタノール *p*-トルイジン (DEPT)、*N,N*-ジメチル *tert*-ブチルアニリン、*N,N*-ジメチルアニシジン、*N,N*-ジメチル *p*-クロルアニリン、*N,N*-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、*N,N*-ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、*N,N*-ジメチルアミノ安息香酸およびそのアルキルエステル、*N,N*-ジエチルアミノ安息香酸 (DEABA) およびそのアルキルエステル、*N,N*-ジメチルアミノベンツアルデヒド (DMABA d) などの芳香族アミン類；*N*-フェニルグリシン (NPG)、*N*-トリルグリシン (NTG)、*N,N*-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル) フェニルグリシン (NPG-GMA) などを挙げるができる。

【0035】

これらの中では、DMPT、DEPT、DEABA、DMABA d、NPG、NTG が好ましく使用できる。

上記の有機還元性化合物は有機ホウ素化合物 (A) 100 重量部に対して、通常は 0.1~20 重量部、好ましくは 0.5~10 重量部、特に好ましくは 1~5 重量部の量で使用される。

【0036】

これらの光重合開始剤および還元性化合物は、直接ペースト状重合開始剤組成物に配合することもできるし、また、スポンジやマイクロブラシに含有させておき、使用直前にペースト状重合開始剤組成物と混合して使用することもできる。

本発明の歯科用又は外科用ペースト状重合開始剤組成物には、さらに非プロトン性溶媒が含有されていても良い。ここで非プロトン性溶媒は、状有機ホウ素化合物(A)や粒子(B)、特異ポリマー粒子に対する溶媒としての機能の他に、液体の有機ホウ素化合物(A)が可燃物と接触したときの発煙、発火を抑制する機能を有する。

【0037】

非プロトン性溶媒としては、沸点が通常は30～150℃の溶媒、好ましくは沸点が30～120℃の範囲内、特に好ましいは沸点が30～80℃の範囲にある溶媒が使用される。

非プロトン性溶媒としては、接着剤の接着性を低下させる事がないように、使用後には、短時間で揮発・飛散して基材表面に残存しないものが好ましい。

【0038】

このような非プロトン性溶媒としては、液体の有機ホウ素化合物(A)と反応するようなヒドロキシ基、メルカプト基などの活性水素を有していない溶媒であって、液体の有機ホウ素化合物(A)を溶解若しくは均一に分散して均一な溶液(あるいは分散液)を形成しうる溶媒が好ましく用いられる。

本発明で用いることができる非プロトン性溶媒の具体例としては、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素；クロロベンゼン、フルオロベンゼン、ジクロロエタン、所謂フロンTMなどのハロゲン化炭化水素；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル；アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトンなどのケトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピルなどのエステルを挙げることができる。これらの中ではケトン、エーテルおよびエステルが好ましく、とりわけアセトン、メチルエチルケトン、酢酸エ

チルが特に好ましい。これらの非プロトン性溶媒は単独で使用しても、2種以上併用してもよい。

【0039】

非プロトン性溶媒は、有機ホウ素化合物 (A) 100重量部に対して通常は10～150重量部、好ましくは20～100重量部の範囲内の量で使用される。

本発明において、有機ホウ素化合物 (A) に不活性で25℃で固体の粒子 (B) と25℃で液体の有機ホウ素化合物 (A) とは、好ましくは窒素ガス雰囲気などの不活性ガス雰囲気下で、攪拌混合機、スタティックミキサー、自転／公転式攪拌脱法機等の通常ペーストを製造する際に使用される通常の混合装置を使用することにより有機ホウ素化合物 (A)、粒子 (B)、さらに必要により他の成分を混合することにより調製することができる。

【0040】

例えば上記のようにして調製された本発明のペースト状重合開始剤組成物は、空気及び水蒸気不透過性のホウ素化合物に不活性な金属又はプラスチック、ガラスなど材料を成形したチューブやシリンジなどの容器又はアルミ箔とプラスチックフィルムとの積層フィルムの包装袋に充填し、密封される。また、このペースト状重合開始剤組成物が光重合触媒を含有する場合には、遮光性の容器が使用される。

【0041】

本発明のペースト状重合開始剤組成物を充填する容器を形成する金属材料としては、アルミニウム、錫、鉛、真鍮、ステンレスなどの金属や真鍮をニッケルメッキした複合体を使用することができる。

また、本発明のペースト状重合開始剤組成物を充填する容器を形成するプラスチックとしては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリペルフルオロアルキルビニルエーテル (PFA)、テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロエチレン共重合体 (FEP)、フッ化エチレン－フッ化プロピレンエーテル共重合体 (EPE)、エチレン－テトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE) などのフッ素樹脂が好適に使用される。

【0042】

また、チューブの材質としてはアルミニウムや錫などの金属単独又はプラスチックをラミネートしたラミネーチューブが好適に使用される。

本発明のペースト状重合開始剤組成物の一回使用分の充填量は歯科用の場合通常10～20mgである。

本発明のペースト状重合開始剤組成物をシリンジ又はチューブなどの容器に充填する場合には、通常数十回分として0.5～5g程度を充填する。容器の構造や材質は酸素や水蒸気また必要に応じて光を不透過とするものである必要がある。更に歯科用接着剤の硬化材として使用するには、硬化材の量は可使時間、硬化時間、接着性能に影響するので一定量のある程度正確に計量する必要がある。例えば押出した重合開始剤の量が押出した重合開始剤の長さで相関させれば非常に操作性の良い計量方法となる。

【0043】

例えばTBBの部分酸化物のような有機ホウ素化合物の部分酸化物の一回の使用量は歯科用では通常約0.01gであるから、計量を正確にするためにこの量で0.5～2cm程度の長さの重合開始剤ペーストにするためには、シリンジやチューブの吐出ノズル先端の内径は0.4～4mmであることが好ましく、0.5～3mmがより好ましい。

【0044】

また、容器の吐出ノズルの長さは通常の方法、保管で酸素や水蒸気の影響がチューブやシリンジ本体に充填されている重合開始剤組成物に達しない程度に長ければ良く、長すぎると高粘度の重合開始剤組成物を押し出しにくくなる。ノズルの長さは、通常2～50mm、好ましくは5～20mm、より好ましくは5～15mmである。

【0045】

このような細管ノズルにより容易に押出せ、かつ押出した重合開始剤組成物が押出方法によらず一定の太さまたは重量になるようにするためには、重合開始剤組成物の稠度を調整することは非常に重要である。

シリンジ又はチューブのノズル先端には、不使用時、保存時などにノズルを封

止するキャップを設けることが好ましく、このキャップによって本発明のペースト状重合開始剤組成物が、空気や水蒸気との接触をより少なくすることができる。この缶は、前記の容器と同様の有機ホウ素化合物に不活性な樹脂、金属などで形成することができる。

【0046】

上記有機ホウ素化合物(A)および粒子(B)、さらに必要により他の成分を含有する本発明のペースト状重合開始剤組成物は、①通常の取り扱い方法において、空气中で紙等に触れても焦げまたは発火性を示さず、②ペースト状であり、かつ、③空気中の酸素で活性化されて高い重合活性を示す。

このペースト状重合開始剤組成物は、歯科用または外科用接着剤キットとして使用することができる。

【0047】

すなわち、本発明によれば、さらに、(a) 重合性モノマー20～90重量部、(b) フィラー0～70重量部および(c) 本発明の上記ペースト状重合開始剤組成物1～30重量部(但し、(a)、(b)および(c)成分の合計が100重量部)とした歯科用又は外科用接着剤が提供される。

さらに本発明によれば、(a) 重合性モノマー30～95重量部と(b) フィラー5～70重量部(但し(a)、(b)の合計を100重量部)からなるペースト状モノマー組成物と(c) 本発明の上記ペースト状重合開始剤組成物から少なくとも構成される歯科用又は外科用の2ペースト接着剤が提供される。

【0048】

さらに、本発明によれば、(a) 重合性モノマー30～95重量部と(b) フィラー5～70重量部(但し(a)、(b)の合計を100重量部)からなるペースト状モノマー組成物の入った容器と(c) 本発明の上記ペースト状重合開始剤組成物が入った容器から少なくとも構成される歯科用又は外科用2ペースト接着剤キットが提供される。

【0049】

この歯科用又は外科用2ペースト接着剤キットに、さらにPMMAなどのポリマー粒子などのフィラーの入った容器が付属していても良い。これらのフィラー

は接着剤の硬化性、接着性能、色調の改良、調整の機能がある。

ここでペースト状モノマーと ペースト状重合開始剤組成物は任意の割合で混合して使用しても良いが、計量操作上押し出したペーストの長さが同じになるようにするのが好ましい。

【0050】

すなわち、このようにモノマーおよび重合開始剤組成物を共にペースト状にすることにより、使用量を重さで測定するのではなく、ペーストの押し出された長さで計測することができる。

本発明の歯科用又は外科用接着剤に使用する (b) フィラは有機質フィラー (b-1)、無機質フィラー (b-2)、有機・無機複合フィラー (b-3) から適宜選択して使用される。

【0051】

有機質フィラー (b-1) としては、重合体の粉砕もしくは重合によって得られる粉末重合体のフィラーを挙げることができる。このような有機質フィラーを形成するために使用される重合体としては、単量体の単独重合体あるいは共重合体を好ましく使用することができる。例えば、ポリメタクリル酸メチル (PMMA)、ポリメタクリル酸プロピル、ポリメタクリル酸ブチル (PBMA)、ポリ (エチレングリコールジメタクリレート)、ポリ (トリメチロールプロパントリメタクリレート) などのアルキル (メタ) アクリレート重合体を挙げることができる。さらに、上記以外の重合体として、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン、およびこれらの共重合体、MBS のようなブタジエン系共重合体などを挙げることができる。

【0052】

粒子径は、通常は $0.005\text{ m}\mu \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.01\text{ m}\mu \sim 35\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内にある平均粒子径のフィラーが使用される。

また、無機質フィラー (b-2) の例としては、シリカ、シリカアルミナ、アルミナ、アルミナ石英、ガラス (バリウムガラスを含む)、チタニア (酸化チタン)、ジルコニア (酸化ジルコニウム)、シリカジルコニア、炭酸カルシウム、カオリン、クレー、雲母、硫酸アルミニウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、

リン酸カルシウムを挙げることができる。このような無機質フィラーは、シランカップリング剤などのカップリング剤で表面処理されていてもよい。

【0053】

粒子径は、通常は $0.005\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.01\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ の範囲内にある平均粒子径のフィラーが使用される。

有機・無機複合フィラー（b-3）としては、無機質フィラーと重合性単量体とを混合して重合した後、粉碎して得られるフィラーを挙げることができる。具体的には、例えば、無機質フィラーのうち、微粉末シリカまたは酸化ジルコニウムなどをトリメチロールプロパントリメタクリレートの主成分とする重合性単量体で重合被覆し、得られた重合体を粉碎したフィラーなどを挙げることができる。

【0054】

粒子径は、通常は $0.01\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ の範囲内にある平均粒子径のフィラーが使用される。

本発明の歯科用接着剤において、上記重合性モノマー（a）としては、公知の単官能モノマーもしくは多官能モノマーが何ら制限なく使用できる。これらの中でも（メタ）アクリレート系モノマーは、人体への刺激性が比較的低いため好ましく用いられる。また、分子内に酸性基を有する重合性モノマーは、特に歯質に対する高い接着力を与える成分として好ましい。それ故、（メタ）アクリレートとカルボキシル基又はその無水物基、リン酸基、スルホン酸基などの酸性基を有する重合性モノマーの組合せも好ましく用いられる。

【0055】

本発明で使用可能な単官能性の（メタ）アクリレートとしては、例えば（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸イソボルニルなどの（メタ）アクリル酸アルキル；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2または3-ヒドロキシプロピル（メタ）アク

リレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、5-ヒドロキシペンチル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、1,2-または1,3-ジヒドロキシプロピルモノ（メタ）アクリレート、エリスリトールモノ（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル；ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレートなどのポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート；エチレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、エチレングリコールモノエチルエーテル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル（メタ）アクリレートなどの（ポリ）グリコールモノ（メタ）アクリレート；パーフルオロオクチル（メタ）アクリレート、ヘキサフルオロブチル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸のパーフルオロアルキルエステル； γ -（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルトリ（トリメチルシロキシ）シランなどの（メタ）アクリロキシアルキル基を有するシラン化合物；およびテトラフルフリル（メタ）アクリレートなどの複素環を有する（メタ）アクリレートなどを挙げることができる。

【0056】

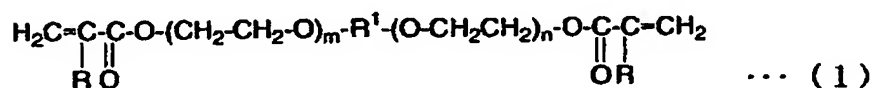
また、多官能性の（メタ）アクリレートとしては、例えばエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ヘキシレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリトールテトラ（メタ）アクリレートなどのアルカンポリオールのパリ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メ

タ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレートなどのポリオキシアルカンポリオールポリ (メタ) アクリレート ;

下記式 (1) で表わされる脂肪族または芳香族のジ (メタ) アクリレート ;

【0057】

【化1】

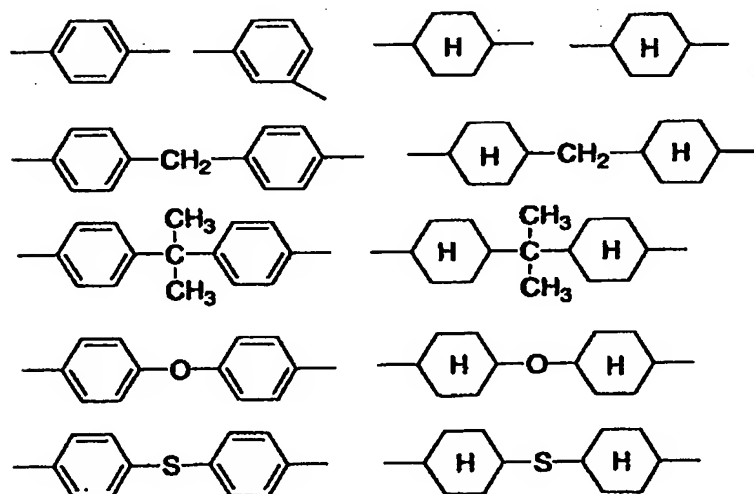


【0058】

ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、mおよびnは同一もしくは異なり0~10の数であり、そしてR¹は

【0059】

【化2】



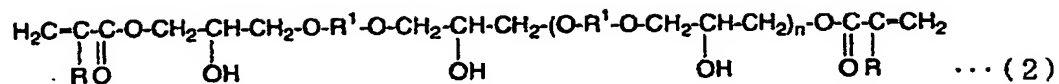
【0060】

のいずれかである ;

さらに、下記式 (2) で表わされる脂肪族または芳香族エポキシジ (メタ) アクリレート ;

【0061】

【化3】

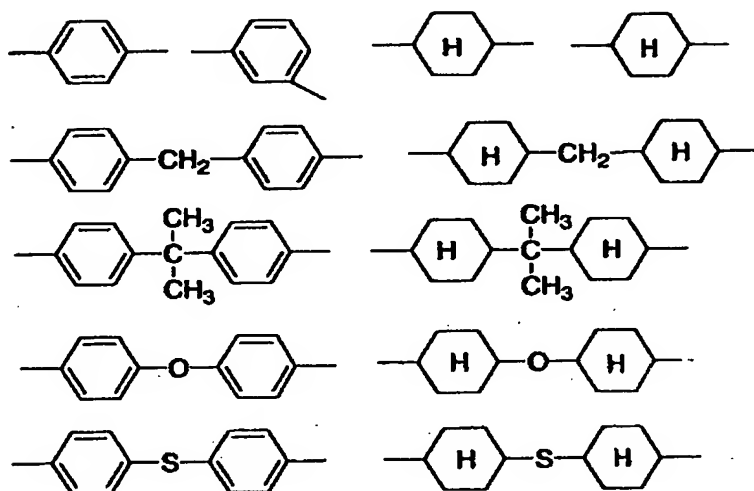


【0062】

ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、nは0～10の数であり、そしてR¹は

【0063】

【化4】



【0064】

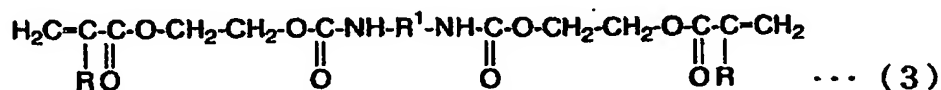
である；

および

下記式（3）で表わされる分子中にウレタン結合を有する多官能（メタ）アクリレートなどを挙げることができる。

【0065】

【化5】

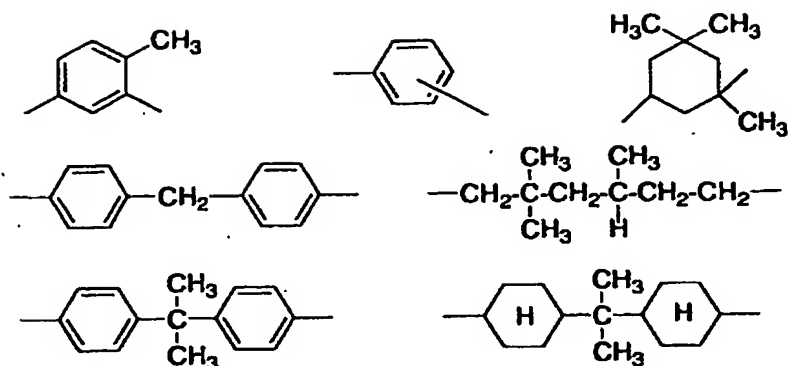


【0066】

ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、そしてR¹は

【0067】

【化6】



【0068】

である。

これらのうち、単官能性（メタ）アクリレートとしては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチルのような（メタ）アクリル酸アルキル；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、1,3-ジヒドロキシプロピルモノ（メタ）アクリレート、エリスリチルモノ（メタ）アクリレートのように水酸基含有（メタ）アクリレート、グリセリングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートのように分子内にエチレングリコール鎖を有する（メタ）アクリレートなどが特に好ましく用いられる。

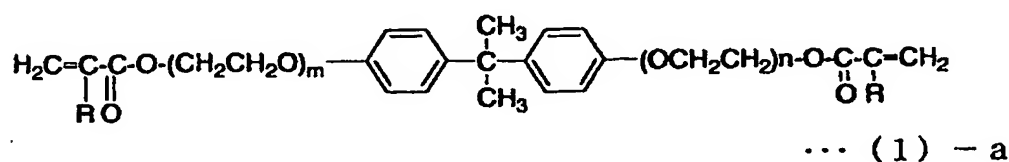
【0069】

また、多官能性（メタ）アクリレートとしては、例えばトリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレートのような分子内にエチレングリコール鎖を有するジ（メタ）アクリレート、下記式

(1) -a で表される化合物

【0070】

【化7】



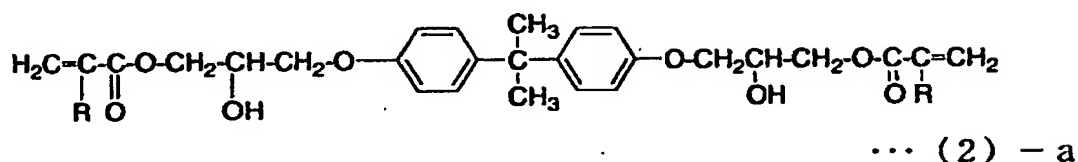
【0071】

ここで、R、mおよびnの定義は式(1)に同じである；

下記式(2) - aで表される化合物；

【0072】

【化8】



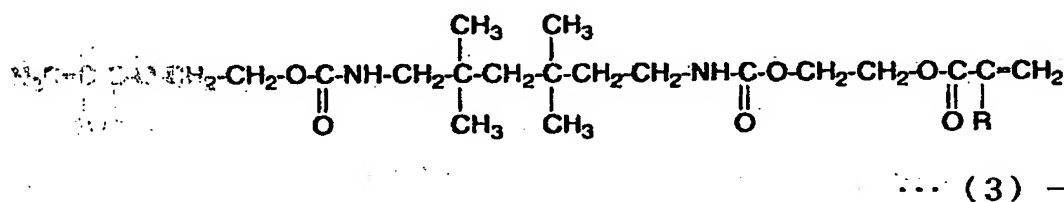
【0073】

ここで、Rの定義は式(2)に同じである；

下記式(3) - aで表される化合物

【0074】

【化9】



【0075】

ここで、Rの定義は式(3)に同じである、

などが特に好ましく用いられる。

これらは単独で、または2種類以上併用することができる。

また、分子内に酸性基を有する重合性モノマーとしては、例えば(メタ)アクリル酸およびその無水物、1,4-ジ(メタ)アクリロキシエチルピロメリット酸、6-(メタ)アクリロキシエチルナフタレン1,2,6-トリカルボン酸、N-(メタ)アクリロイル-p-アミノ安息香酸、N-(メタ)アクリロイル-o-アミノ安息香酸、N-(メタ)アクリロイル-m-アミノ安息香酸、N-(メタ)アクリロイル-5-アミノサリチル酸、N-(メタ)アクリロイル-4-アミノサリチル酸、4-(メタ)アクリロキシエチルトリメリット酸およびその無水物、4-(メタ)アクリロキシブチルトリメリット酸およびその無水物、4-(メタ)アクリロキシヘキシルトリメリット酸およびその無水物、4-(メタ)

アクリロキシデシルトリメリット酸およびその無水物、2-(メタ)アクリロイルオキシ安息香酸、3-(メタ)アクリロイルオキシ安息香酸、4-(メタ)アクリロイルオキシ安息香酸、 β -(メタ)アクリロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネート、 β -(メタ)アクリロイルオキシエチルヒドロジェンマレエート、 β -(メタ)アクリロイルオキシエチルヒドロジェンフタレート、11-(メタ)アクリロイルオキシ-1,1-ウンデカンジカルボン酸、p-ビニル安息香酸などのカルボン酸基またはその無水物を含有する(メタ)アクリル酸エステルモノマー；(2-(メタ)アクリロキシエチル)ホスホリッック酸、(2-(メタ)アクリロキシエチルフェニル)ホスホリッック酸、10-(メタ)アクリロキシデシルホスホリッック酸などのリン酸基を含有する(メタ)アクリル酸エステルモノマー；また、p-スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などのスルホン酸基を含有するモノマーを挙げることができる。

【0076】

これらの酸性基を有するモノマーは単独であるいは組み合わせて使用することができる。これら酸性基を含有する重合性モノマーは、全重合性モノマー(a)を100重量部とした場合、2～20重量部の範囲内の量で使用することが好ましい。

本発明の接着剤に含有される(メタ)アクリレート重合体(b)の例としては、ポリメチル(メタ)アクリレート、ポリエチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート・エチル(メタ)アクリレート共重合体、メチル(メタ)アクリレート・ブチル(メタ)アクリレート共重合体、メチル(メタ)アクリレート・スチレン共重合体などの非架橋性ポリマー、メチル(メタ)アクリレート・エチレングリコールジ(メタ)アクリレート共重合体、メチル(メタ)アクリレート・トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート共重合体、(メタ)アクリル酸メチルとブタジエン系モノマーとの共重合体などの架橋性ポリマーを挙げることができる。

【0077】

これらのアルキルメタクリレート系重合体で金属酸化物や金属塩をコートした

無機粒子を使用することも可能である。成分 (b) または成分 (d) は成分 (a) と予め混合して用いることもできる。

本発明の接着剤において、(a) 成分 20～90 重量部に対し、好ましくは (b) 成分は 0～70 重量部および (c) 成分は 3～25 重量部である。但し、(a) + (b) + (c) の合計は 100 重量部である。

【0078】

本発明の接着剤には、必要に応じ、着色剤、ヒドロキノン類などの重合禁止剤を適量配合させることもできる。

本発明の接着剤は、歯科用又は外科用または外科用に用いられる。本発明の接着剤を歯科もしくは外科用に使用するにあつては、歯に前処理を施すのが好ましい。前処理としては、例えば酸性溶液による接着面のエッチング処理、プライマーによる接着面の改質処理あるいはエッチング能を有するプライマーによる接着面のエッチングおよび改質処理などを挙げることができる。エッチング処理に用いられる酸性溶液としては、例えば 5～60 重量%のリン酸水溶液、および 10 重量%のクエン酸と 3 重量%の塩化第二鉄とを含む水溶液を用いることができる。接着面の改質処理に用いられるプライマーとしては、例えば 20～50 重量%の 2-ヒドロキシエチル (メチル) アクリレート、1,3-ジヒドロキシプロピルモノ (メタ) アクリレートを含有する水溶液を挙げることができる。また、接着面のエッチングと改質処理に用いられるエッチング能を有するプライマーとしては、例えば有機酸 (酸性基を有するモノマーを含む) と、脱灰した歯質を改質し、歯質への接着剤の拡散を促進する成分とを含有する水溶液などが好ましく用いられる。歯質への接着剤の拡散を促進する成分としては、例えばアルキレングリコール、ポリアルキレングリコール、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、1,3-ジヒドロキシプロピルモノ (メタ) アクリレートなどの水酸基含有モノマーあるいはポリエチレングリコール (メタ) アクリレートなどを挙げることができる。

【0079】

本発明のペースト状重合開始剤組成物とそれを用いた接着剤は、生体組織とよい親和性を有し、生体組織の接着修復、例えば歯牙の接着修復、硬組織又は軟組

織創傷部の保護または外科処置時の接着固定などに好適である。

【0080】

【発明の効果】

本発明のペースト状重合開始剤組成物は、室温で液体の有機ホウ素化合物に所定の粒子を配合して、一定の稠度に調整しているので、チューブあるいはシリンジなどの容器に充填して必要な量だけ押し出して使用することができる。しかも、その使用量は、重さで計測数ではなく、押し出された組成物の長さで測定することができる。さらに、本発明のペースト状重合開始剤組成物は、上記のような稠度を有するので、例えばシリンジのような容器からの押し出しが容易であるとともに、押し出されたペースト状重合開始剤組成物が流れ出すことがなく、ほぼ押し出されたままの形態を保持することができる。このためその押し出されたペースト状重合開始剤組成物の長さにより、重合開始剤の量を正確に秤量することができる。

【0081】

また、本発明の歯科用あるいは外科用接着剤は、上記ペースト状重合開始剤組成物と、このペースト状重合開始剤組成物とは別に包装された重合性モノマーとからなり、重合開始剤を長さで正確に測定することができる。しかも、両者をペースト状にすることにより両者の混合が非常に容易になる。

また、本発明の歯科用または外科用接着剤キットは、重合開始剤組成物がペースト状であるのでその使用量を長さとして測定することにより、定量的に使用することができ、さらに重合性モノマーとの混合が非常に容易である。

【0082】

【実施例】

次に本発明を実施例により説明するが、本発明がこれらの実施例に限定されるものではない。

測定方法

有機ホウ素化合物を含有するペースト状重合開始剤組成物の調製

1) 窒素雰囲気下で、所定量のフィラーおよび有機ホウ素化合物（部分酸化有機ホウ素化合物を含む）をスパチラで混合して、ペースト状重合開始剤組成物の

調製した。実施例10, 11は、さらにアセトンをそれぞれ15重量%、13重量%含有する。

【0083】

2) 上記1) で得られたペースト状重合開始剤組成物を窒素雰囲気下で直径10mmのシリンジに充填して、チャック付きのアルミニウムコーティング多重袋に入れ窒素ボックスに保管した。

3) 接着剤の調製には、内径0.9mm、または内径1.8mmの吐出口を有するシリンジを用いて、各成分を所定の長さに採取し、これらを混合して接着剤を調製した。

稠度の測定

ISO4823記載の方法に準じて測定した。すなわち、25℃の温度条件で組成物0.5mlを直径10mmのシリンジ（開口部10mm）より押し出し、第1のガラス板表面に置く。組成物の上部に第2のガラス板とおもり（合計300g±3g）を静かに置き、1分間後に重りを取り除く。ガラス板上に広がった組成物の形状に基づいて最大値と最小値を求め、その平均値を算定し、1mm単位で表す。

【0084】

【実施例1～11】

トリブチルホウ素（酸素付加量；0.8モル%）に表1に示す各種フィラーを上記のようにして混合してペースト状重合開始剤組成物を調製した。

このペースト状重合開始剤組成物を市販の2.5mlプラスチックシリンジに充填し、吐出ノズル（内径0.9mmおよび1.8mm、長さ10mm）から吐出させ、ペースト状重合開始剤組成物の吐出性を調べた。

【0085】

表1において、

○は吐出良好

△は吐出不良

×は吐出しないを意味する。

また、上記のペースト状重合開始剤組成物を用いて象牙質接着強度を下記のようにして測定した。

【0086】

(1) 注水下、牛の前歯の唇面側を切削して象牙質を露出させ、600番エメリー紙で研磨して接着面を形成した。

この接着面を乾燥させた後、10重量%のクエン酸と3重量%の塩化鉄とを含むエッチング液で10秒間処理し、水洗を10秒、エアブロー乾燥を15秒間行い、その後直径4mmの円孔をあけたセロハンテープを接着面に貼付して接着面積を規定した。

【0087】

(2) ダッペンティッシュにMMA/4-META=95/5(重量部)からなる重合モノマー4滴(0.32g)、ペースト状重合開始剤組成物をTBBOが約0.07gとなるように採り、10秒間軽く混和してレジン泥とした

(3) このレジン泥を(1)で準備した接着面に塗布して、アクリル棒を接着して接着試験用サンプルとした。接着試験用サンプルを30分間室温で放置し、さらに37℃の蒸留水中に24時間浸漬した後、引っ張り試験を行い、アクリル棒と象牙質との接着強度を測定した。接着強度は3個の試験片で測定した値の平均値である。

【0088】

【表 1】

表 1

	ファイラー	TBB含有率 (重量%)	象牙質接着強度 (MPa) ^{*12}	網 度 (mm)	ペースト吐出性	
					直径 0.9mm	直径 1.8mm
実施例 1	PMMA パーラー(0.34 μ m) ^{*1}	72	17.0	41	○	○
実施例 2	架橋PMMAパーラー(1 μ m) ^{*2}	56	13.7	33	○	○
実施例 3	PMMA パーラー(0.34 μ m) ^{*3}	34	18.2	16	×	△
実施例 4	PMMA パーラー1g(30 μ m) ^{*4} /(0.34 μ m) ^{*5} =1/1	50	17.4	30	○	○
実施例 5	SiO ₂ (16nm) ^{*6}	86	11.9	40	○	○
実施例 6	SiO ₂ (16nm) ^{*6}	83	13.1	29	○	○
実施例 7	SiO ₂ (7 μ m) ^{*7}	17	14.4	32	○	○
実施例 8	ZrO ₂ (50nm) ^{*8}	53	19.9	28	○	○
実施例 9	PMMA パーラー(0.34 μ m)/SiO ₂ ^{*9} =9/1	63	15.3	28	○	○
実施例 10	SiO ₂ (16nm) ^{*10}	69	13.8	33	○	○
実施例 11	架橋PMMAパーラー(1 μ m) ^{*11}	43	15.2	26	△	○

註) *1 綜研化学(株) MP2200 *2 綜研化学(株) ME *3 清水化成工業(株) MB8 *4 新中村(株) D-250ML

*5 日本アエロジル R972 *6 日本アエロジル R972 *7 窒化学工業 FB-6D *8 安達新産業 ナリツカ ZrO₂

*9 日本アエロジル R972 *10 日本アエロジル R972 *11 日本アエロジル R972 *12 37℃水中 24 時間浸漬

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 本発明は、(A) 25℃で液体の有機ホウ素化合物と、該有機ホウ素化合物 (A) ; 100 重量部に対して、(B)平均粒子径が0.001~50 μm の範囲内にあり、上記有機ホウ素化合物 (A) に対して不活性な粒子 ; 4~400 重量部とを含有してなり、ISO4823に規定される方法に準拠して荷重300gで測定した25℃における稠度が15~100mmの範囲内にあるペースト状重合開始剤組成物であり、この組成物は別梱包された重合性モノマーと共に歯科用などのキットを構成する。

【効果】 本発明によれば、有機ホウ酸化合物を安全に使用することができ、さらにペーストであるので非常に使用しやすい。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [592093578]

1. 変更年月日	1993年 3月23日
[変更理由]	住所変更
住 所	滋賀県守山市古高町571-2
氏 名	サンメディカル株式会社